

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-124901

(43)Date of publication of application : 04.07.1985

(51)Int.Cl.

H01F 1/10  
C01G 49/00  
G11B 11/10  
H01F 10/20

(21)Application number : 58-233907

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1983

(72)Inventor : MACHIDA HAJIME

KOINUMA NORIYUKI

NAKAMURA HITOSHI

TANAKA MOTOHARU

WATADA ATSUYUKI

OMI FUMIYA

(54) METAL OXIDE MAGNETIC MATERIAL AND MAGNETIC FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thin film of metal oxide magnetic material having excellent oxidative corrosive resistance and light transmitting properties, by substituting a part of Fe of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  with a predetermined metal.

CONSTITUTION: Predetermined quantities of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  and  $\text{M}_2\text{O}_3$  are mixed and ground, which is molded and sintered at a temperature of  $1,200\text{W}1,400^\circ\text{C}$  to obtain a metal oxide magnetic material represented by a general formula of  $\text{CoM}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  (in which M is Mn, Ni, Ti, Zn, Al, Sn, Cr, Cu, Mg, Rh, V, Ga, In, Sb, Sc, Bi, Y, Sm, Eu, Tb and/or Gd, and  $0.4 \leq x \leq 1.4$ ). Vacuum deposition is carried out, with this magnetic material used as a target, while the temperature of a general-purpose substrate being maintained at  $500\text{W}600^\circ\text{C}$ , whereby a magnetic film can be obtained. A magnetic material or film thus obtained has a Curie temperature and coercive force suitable for optical magnetic recording material. The magnetic material or film further has high recording sensitivity as well as oxidative corrosive resistance and transparency. It is free of deterioration of magnetic optical quality with time and can utilize transmitted light as well during reproduction.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

earching PAJ

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-124901

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月4日

H 01 F 1/10  
C 01 G 49/00  
G 11 B 11/10  
H 01 F 10/20

7354-5E  
7202-4G  
8421-5D  
7354-5E

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 金属酸化物磁性体及び磁性膜

⑯ 特 願 昭58-233907

⑰ 出 願 昭58(1983)12月12日

⑱ 発 明 者	町 田 元	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	鯉 沼 宣之	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	中 村 均	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	田 中 元治	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	和多田 篤行	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	近 江 文也	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 出 願 人	株式会社リコー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑳ 代 理 人	弁理士 月村 茂	外1名	

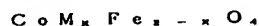
#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

金属酸化物磁性体及び磁性膜

#### 2. 特許請求の範囲

##### 1. 一般式



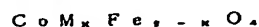
(但しM=Mn, Ni, Ti, Zn, Al, Sn, Cr, Cu, Mg, Rh,

V, Ga, In, Sb, Sc, Bi, Y, Sn, Eu, Tb及び/又は

Gd,  $0.4 \leq x \leq 1.4$ )

で示される金属酸化物磁性体。

##### 2. 一般式



(但しM=Mn, Ni, Ti, Zn, Al, Sn, Cr, Cu, Mg, Rh,

V, Ga, In, Sb, Sc, Bi, Y, Sn, Eu, Tb及び/又は

Gd,  $0.4 \leq x \leq 1.4$ )

で示される金属酸化物磁性体よりなる磁性膜。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 技術分野

本発明は新規な金属酸化物磁性体及びそれよりなる磁性膜に関する。

#### 従来技術

近年、半導体レーザー光により磁気記録を行なう光磁気記録媒体が高密度記録用として研究開発されている。従来、光磁気記録媒体に用いられる磁性体としては希土類金属と遷移金属との非晶質合金からなるものが多い。このような非晶質合金磁性体を用いて光磁気記録媒体を作るには一般にガラス板のような基板上に前記磁性体、例えばTb-Fe合金を真空蒸着、スパッタリング等の方法で厚さ0.1~1μm程度に付着させて磁性膜を形成している。こうして得られる光磁気記録媒体への記録、再生は次のようにして行なわれる。即ち記録は磁性膜のキュリー温度又は補償温度近傍における温度変化に対応した保磁力の急激な変化特性を利用して2値信号で変調されたレーザー光を磁性膜に照射加熱して磁化の向きを反転させることにより行なわれる。また再生はこうして反転記録された磁性膜の磁気光学効果の差を利用して読出すことにより行なわれる。前述のような非晶質合金磁性体

を用いた光磁気記録媒体は記録感度が高いため、半導体レーザー光によって高速度（周波数1MHzにおいて）で記録できるという利点はあるが、非晶質合金磁性体、特に遷移金属成分は酸化腐食を受け易いので、経時と共に磁性膜の磁気光学特性が劣化するという大きな欠点がある。これを防止するため、非晶質磁性膜上にSiO<sub>2</sub>、SiO<sub>3</sub>等の保護膜を設ける（形成法は磁性膜の場合と同様、真空蒸着、スパッタリング等による）ことも知られているが、磁性膜或いは保護膜の形成時、真空中に残存するO<sub>2</sub>、基板面に吸着されたO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等及び合金磁性体のターゲット中に含まれるO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等により経時と共に磁性膜が酸化腐食される上、記録時の光及び熱により更にこの酸化腐食は促進される。また非結晶質磁性体は熱によって結晶化され易く、そのために磁気特性の劣化を来し易いという欠点を有する。更に再生出力を向上するための再生方式として磁性膜をできるだけ厚くし、その上にCu、Al、Pt、Au等の反

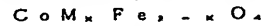
射膜を設け、レーザー光を磁性膜に照射透過させた後、反射膜で反射させ、この反射光を検出する反射型ファラデー方式は高S/Nの信号が得られるという点で有利であるが、従来の非晶質磁性膜は透光性に欠けるため、この方式に用いることができないものであった。

#### 且 的

本発明の目的は記録感度が高く、しかも耐酸化腐食性及び透光性に優れた、光磁気記録媒体用材料として特に好適な新規な金属化合物磁性体及びこの金属化合物磁性体よりなる磁性膜を提供することである。

#### 構 成

本発明の金属化合物磁性体は一般式



（但しM=Mn, Ni, Ti, Zn, Al, Sn, Cr, Cu, Mg, Rh, V, Ga, In, Sb, Sc, Bi, Y, Sm, Eu, Tb及び/又はGd, 0.4 ≤ x ≤ 1.4）

で示されるものであり、また磁性膜は前記一般式の金属化合物磁性体よりなるものである。

光磁気記録媒体に用いられる磁性体又は磁性膜には半導体レーザー光によって記録、再生可能な磁気光学特性（適正なキュリー温度、保磁力等）を備えていなければならないが、特に高い記録感度を得るためにキュリー温度T<sub>c</sub>が低いこと及び記録したメモリーを安定に維持するために保磁力H<sub>c</sub>が適度に高いことが必要である。一般にこのT<sub>c</sub>及びH<sub>c</sub>の適正範囲はT<sub>c</sub>については100～350℃、H<sub>c</sub>については300～6000エルステッドと考えられる。これはT<sub>c</sub>が100℃以下では記録したメモリーが再生時のレーザー光によって不安定になって再生特性の劣化原因となり、また、350℃以上では半導体レーザー光による記録が困難であり、一方、H<sub>c</sub>が300エルステッド以下ではメモリーが不安定となって消失する可能性があり、また6000エルステッド以上では記録時の磁化反転に必要なレーザー出力や外部磁界が大きくなり、好ましくないからである。

一方、従来より磁気バブル材料として六方晶

形及びスピネル形の金属化合物磁性体が研究されている。このうちスピネル形のものでは例えばCoスピネル型鉄化合物が知られている。本発明者らはこの種の磁性体がそれ自体、化合物であるため、酸化劣化の恐れがなく、しかも膜厚10μmとしても透光性を備えていることに注目した。しかしこれらはキュリー温度T<sub>c</sub>が450℃以上と高いため、前述のように半導体レーザー光による記録は困難であり、そのままでは光磁気記録媒体用材料として適用できない。そこで本発明者らは種々検討したところ、Coスピネル型鉄化合物の中のFe原子の一部を前記Mで示される金属（以下M金属という）原子で置換すると、T<sub>c</sub>が低下することを見出した。そこで本発明者らはこのようなM金属の置換効果に着目し、更に光磁気記録媒体用の磁性体又は磁性膜に要求されるT<sub>c</sub>及びH<sub>c</sub>の前記適正範囲を考慮してCoスピネル型鉄化合物のFeの一部をM金属で種々の割合で置換した結果、前記一般式の金属化合物磁性体が光磁気記録媒体

として優れた特性を与えることを見出し、本発明に到達した。

このように本発明は、特にキュリー温度が高いため、光磁気記録媒体用材料として顧みられなかったC oスピネル型鉄酸化物中のF e原子の一部をM金属原子で置換することによって、メモリーに要求される適度に高い保磁力を維持しながら、キュリー温度を低下せしめて半導体レーザー光による記録、再生を可能にし、こうして光磁気記録媒体用材料として適用できるようにしたものである。

以上の説明から判るように本発明の金属酸化物磁性体は光磁気記録媒体用材料として要求される適正キュリー温度範囲T<sub>c</sub>及び適正保磁力範囲H<sub>c</sub>を満足するものである。これらのT<sub>c</sub>及びH<sub>c</sub>特性により本発明の金属酸化物磁性体又は磁性膜は半導体レーザー光により記録、再生を行なう光磁気記録媒体用材料として適用できることは勿論、キュリー温度が低いため、記録感度が高い上、耐酸化腐食性及び透光性を備

えている等の長持っている。

本発明の金属酸化物磁性体を作るにはF e<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1モルとC o<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5モルとM<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5モルとを混合粉砕し、これを適当な形状の金型に入れて成型後、1200～1400℃の温度で焼結すればよい。

以上のようにして得られる本発明の金属酸化物磁性体の具体例としては

CoCr<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>, CoMn<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>,  
CoCr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>4</sub>,  
CoMn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>,  
CoAl<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>, CoZn<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>,  
CoZn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>, CoTi<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>,  
CoSn<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>, CoCu<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>,  
CoRh<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>,  
CoCr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>, CoMn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>,  
CoMn<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>,  
CoMn<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>,  
CoCr<sub>0.1</sub>V<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>, CoMn<sub>0.1</sub>V<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>,  
CoMn<sub>0.1</sub>V<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>4</sub>.

等が挙げられる。

なお以上のような金属酸化物磁性体にはフアラデー回転角を更に増大して磁気光学特性を改善するためにLa, Yb, Dy等の金属を添加することができる。

本発明の金属酸化物磁性体を用いて磁性膜を作るには、基板の種類にもよるが、一般に基板上にこの磁性体をターゲットとして基板温度500～600℃で真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の方法で膜厚0.1～10μm程度に付着させればよい。こうして第5図に示すように基板1上に、垂直磁化された磁性膜2を行す光磁気記録媒体が得られる。なお場合によっては磁性膜の形成は基板温度500℃未満で行なうこともできる。但しこの場合は磁性膜形成後、これに500～700℃の熱処理を、場合により磁界を印加しながら、行なって垂直磁化させる必要がある。ここで基板の材料としては一般にアルミニウムのような耐熱性金属；石英ガラス；GGG；サファイヤ；リチウムタンタレート；結晶化透明ガラス；バイレックスガラス；

表面を酸化処理し又は処理しない単結晶シリコン；Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・MgO, MgO・LiF, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・LiF, BeO, ZrO<sub>2</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>・CaO等の透明セラミック材；無機シリコン材（例えば東芝シリコン社製トスガード、住友化学社製スミセラムP）等の無機材料或いはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂等の有機材料が使用できる。

本発明の磁性膜は第1図のような単層型光磁気記録媒体に限らず、従来公知のすべての多層型光磁気記録媒体に適用できる。この種の多層型の例としては第2～4図に示すような構成のものが挙げられる。図中、1'はガイドトラック付き基板、3は反射膜、4はガイドトラック層、5は保護膜、6は透明接着層、7は耐熱層である。ここでガイドトラック付き基板1'は前述のような有機材料を射出成型、押出成型、フォトリソ法等により加工して作られる。なお基板のガイドトラックは記録、再生時のレーザー光を案内するものである。反射膜3は

Cu, Al, Ag, Au, Pt, TeO<sub>x</sub>, TeC, SeAs, TeAs, TiN, TaN, CrN, シアニン染料、フタロシアニン染料等を真空蒸着、スパッタリング、イオンブレーティング等の方法で対象面に膜厚500~10000Å程度に付着させることにより形成される。なおこの反射膜は、磁性膜を透過したレーザー光を反射し、再び磁性膜を透過することによるファラデー効果を増大させる目的で設けられる。ガイドトラック層4は対象面に紫外線硬化性樹脂を塗布した後、ガイド溝を有する金型を圧着しながら、紫外線を照射して前記樹脂を硬化させることにより形成される。保護膜5はアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TaN, SiO<sub>2</sub>, SiO等を樹脂の場合は塗布法で、その他の場合は真空蒸着、スパッタリング、イオンブレーティング等の方法で対象面に膜厚約0.1~10μm程度に付着させることにより形成される。なお

この保護膜は反射膜3を保護する目的で設けられる。透明接着層6は、反射膜3を設けたガイドトラック付き基板1'の反射膜と磁性膜2を設けた耐熱層7（この層は前記無機材料よりなるので、「磁性膜を設けた耐熱層」とは前記単層型光磁気記録材料のことである。）の磁性膜とをエポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリアミド等の樹脂で約2~100μm厚程度に接着することにより形成される。即ちこの透明接着層は単に基板1'上の反射膜3と単層型光磁気記録材料の磁性膜2とを接合するための層である。なお耐熱層7は前述のような無機材料よりなるので、基板1に相当するが、ここでは磁性膜2の耐熱性向上の目的で設けられる。厚さは約10~500μm程度が適当である。

本発明の磁性膜を用いた以上のような光磁気記録媒体への記録、再生は従来と同じく磁性膜又は基板側から変調又は偏光されたレーザー光を照射して行なわれる。

#### 効 果

本発明の金属酸化物磁性体又は磁性膜は光磁気記録媒体用材料として適正なT<sub>c</sub>及びH<sub>c</sub>を有し、記録感度が高いにも拘わらず、従来品にはなかった耐酸化腐食性及び透明性を備えているので、磁気光学特性の経時劣化がなく、且つ再生時に透過光も利用でき、このため再生出力の高いファラデー回転角を利用して再生することができる。

以下に本発明の実施例を示す。

#### 実施例1~12

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1モルとCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5モルとM<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5モルとをボールミルでよく混合分散し、これを内径120mm深さ2mmの円板状金型に入れて圧力300kg/cm<sup>2</sup>、温度1200℃で2時間焼結を行ない、表記の円板状ターゲットを得た。次にこれらのターゲットを用いてArガス90%~O<sub>2</sub> 10%の混合ガス中、基板温度200℃、ガス圧3パスカル、放電電力50Wの条件で石英基板上にRFスパッタリングを行ない、5000Å厚

の磁性膜を設けた。これら磁性膜のキュリー温度T<sub>c</sub>及び保磁力H<sub>c</sub>を測定した結果を下表に示す。

	ターゲット組成	T <sub>c</sub> (℃)	H <sub>c</sub> (エルステッド)
実施例1	CoCr <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>3</sub>	210	500
実施例2	CoMn <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>3</sub>	170	800
実施例3	CoCr <sub>0.25</sub> Fe <sub>1.75</sub> O <sub>3</sub>	240	600
実施例4	CoCr <sub>0.25</sub> Fe <sub>1.75</sub> O <sub>3</sub>	180	400
実施例5	CoMn <sub>0.25</sub> Fe <sub>1.75</sub> O <sub>3</sub>	300	1000
実施例6	CoAl <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>3</sub>	240	1200
実施例7	CoAl <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>3</sub>	210	1000
実施例8	CoZn <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>3</sub>	200	800
実施例9	CoZn <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>3</sub>	180	400
実施例10	CoTi <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>3</sub>	200	400
実施例11	CoSn <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>3</sub>	250	600
実施例12	CoCu <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>3</sub>	300	800

次に以上のようにして得られた各光磁気記録媒体を800℃に加熱しながら外部より10Kエルステッドの磁界を印加することにより垂直方向に磁化させ、この磁化の方向とは逆の0.5エルステッドの磁界を印加しながら、出力20mVの半導体レーザー光を記録媒体表面での強度10mV及び周波数1MHzのパルスで照射して磁気反転せし

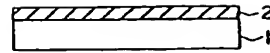
め、記録したところ、いずれもビット径約1.5  
μmの記録ビットが形成された。

4. 図面の簡単な説明

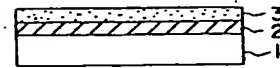
第1～4図は夫々本発明の磁性体又は磁性膜  
を用いた光磁気記録媒体の一例の構成図である。

- |                |   |     |     |
|----------------|---|-----|-----|
| 1…基            | 板 |     |     |
| 1'…ガイドトラック付き基板 |   |     |     |
| 2…磁            | 性 | 膜   | 3…反 |
|                |   |     | 射   |
| 4…ガイドトラック層     |   | 5…保 | 護   |
|                |   | 膜   |     |
| 6…透明接着層        |   | 7…耐 | 熱   |
|                |   | 層   |     |

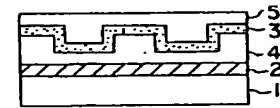
第1図



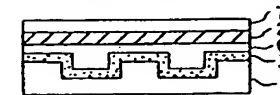
第2図



第3図



第4図



特許出願人 株式会社 リ コ ー  
代理人 井 理 士 月 村

